第 51 卷 第 8 期
2015 年 8 月 第967-975 页
金属学报
ACTA METALLURGICA SINICA
Vol.51 No.8
Aug. 2015 pp.967-975

镍基粉末高温合金中微量元素Hf的作用*

张义文[1,2] 胡本芙[3]

1) 钢铁研究总院高温材料研究所, 北京 100081
2) 钢铁研究总院高温合金新材料北京市重点实验室, 北京 100081
3) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

摘 要 利用FEG-SEM, TEM, AES和EDS分析技术以及物理化学相分析等方法, 系统地研究了微量元素Hf在镍基粉末高温合金中的作用. 结果表明: Hf以固溶态分布在枝晶间γ固溶体内, 有助于减少原始粉末颗粒边界组织. Hf促进γ'相形态失稳, 导致大尺寸立方状γ'相发生分裂, 更快地进入γ'相低能稳定的择优形态. Hf主要分布在γ'相和MC型碳化物中, 改变γ'相和MC型碳化物及γ固溶体相间合金元素的再分配, 有利于消除合金的缺口敏感性, 改善合金综合力学性能.

关键词 粉末高温合金, Hf, MC型碳化物, γ'相的形态稳定性, 原始粉末颗粒边界

中图法分类号 TG113.2 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)08-0967-09

FUNCTION OF MICROELEMENT Hf IN POWDER METALLURGY NICKEL-BASED SUPERALLOYS

ZHANG Yiwen [1,2], *HU Benfu* [3]

1) High Temperature Material Institute, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081
2) Beijing Key Laboratory of Advanced High Temperature Materials, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081
3) School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

Correspondent: ZHANG Yiwen, professor, Tel: (010)62186736, E-mail: yiwen64@126.com

Supported by International Science & Technology Cooperation Program of China (No.2014DFR50330) and Sino- Russion Intergovernmental Cooperation in Science & Technology Project (No.CR14-20)

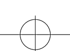
Manuscript received 2014-12-22, in revised form 2015-05-10

ABSTRACT Hafnium (Hf) is one of the most important microelements in powder metallurgy (P/M) superalloy. Hf modifies the microstructure and drastically improves mechanical properties in P/M superalloy. The effect of Hf in a nickel-based P/M superalloy was systematically studied by means of FEG-SEM, TEM, AES, EDS and physical and chemical phase analysis. Hf mainly distributes at interdendritic region of the solidification powder in form of solid solution, which is helpful to reduce prior particle boundary (PPB). Hf facilitates morphology of γ' phase to be unstable and enhances the large cubic γ' phase to split into smaller ones, so the γ' phase turns into a stable state with a lower energy faster. Hf is mainly distributed in γ' phase and MC carbides, which changes the distribution of element between the γ' phase, MC and γ solid solution, which is beneficial to eliminate notch sensitivity and improves overall mechanical properties of the alloy.

KEY WORDS powder metallurgy superalloy, Hf, MC carbide, γ' phase morphology stability, prior particle boundary (PPB)

在上世纪50年代末就有关于Hf加入变形高温合金中的作用的报道[1], 但并没有在工业上得到应用. 直到60年代末期, 国外开始研究Hf加入铸造高温合金中的作用, 并取得很多研究成果, 截至目前, 已研究了至少42种铸造高温合金中加入Hf, 在工业上使用的铸造高温合金至少有20余种[2].

*国家国际科技合作计划项目2014DFR50330和中俄政府间科技合作项目CR14-20资助
收到初稿日期: 2014-12-22, 收到修改稿日期: 2015-05-10
作者简介: 张义文, 男, 1964年生, 教授级高工
DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00704



然而, 在镍基粉末高温合金中加入微量元素Hf的研究起步较晚. 直到70年代才开始在粉末高温合金PA101, AF115, MERL76, NASA Ⅱ B-11, Astroloy以及EP741NP中加入Hf[3~9]. 进入90年代, 在发展新型高性能粉末高温合金时, 如SR3, N18, N19, NR3, NR6以及RR1000, 添加了0.2%~0.75% (质量分数)的Hf[10~14], 研究结果表明, 在粉末高温合金中加入Hf可以明显改善高温持久塑性, 有利于消除高温缺口敏感性, 增加γ'相数量和提高*MC*型碳化物的稳定性, 以及提高疲劳裂纹扩展抗力, 对消除原颗粒边界 (prior particle boundary, PPB) 组织也有良好的作用. 目前得到广泛应用的镍基粉末高温合金主要有EP741NP, N18和RR1000.

然而, 到目前为止, 对微量元素Hf在粉末高温合金中起到良好作用的实质和机理的研究还很少. 特别是随着高性能粉末高温合金研究的进展, 还需进一步研究Hf对合金析出相动力学的影响, 成分、组织、性能之间的关系以及相间合金元素分配规律等.

本工作研究结果表明, Hf可进入γ'相和*MC*型碳化物中, 改变合金元素在γ固溶体中的分配, 促使γ'相的形态失稳, 可尽早达到低能稳定的γ'相择优组织状态; 同时, Hf能增强*MC*型碳化物稳定性, 进而抑制γ固溶体中C的扩散进程, 有利于消除热等静压过程中形成的PPB组织. 这有助于进一步全面认识Hf对合金成分、组织、性能之间关系和相应的相变规律的影响, 为开发性能优良、质量稳定的FGH97合金涡轮盘件提供新的实验结果和理论依据.

1 实验方法

实验材料为Hf含量不同的FGH97镍基粉末高温合金, FGH97合金的主要成分(质量分数, %)为: C 0.02~0.06, Co 15.0~16.5, Cr 8.0~10.0, W 5.2~5.9, Mo 3.5~4.2, Al 4.8~5.3, Ti 1.6~2.0, Nb 2.4~2.8, Hf 0~0.89, B和Zr微量, Ni余量. 本工作中采用的5种Hf含量(质量分数, 下同)分别为0, 0.16%, 0.30%, 0.58%和0.89%. 使用等离子旋转电极法制备的颗粒尺寸为50~150 μm的粉末, 采用热等静压(hot isostatic pressing, HIP)固结成形, HIP温度为1200 ℃. 将固结成形的FGH97合金试样进行标准热处理, 标准热处理制度为在1180~1220 ℃保温2~4 h后空冷, 而后进行3级时效处理, 终时效为在700 ℃保温15~20 h后空冷. 对标准热处理后的3种Hf含量(0, 0.30%和0.89%)的FGH97合金进行时效处理: 时效温度分别为750, 800, 850和900 ℃, 在每个温度下分别保温100, 200, 500和1000 h后空冷. 固溶冷却速率实验在Gleeble-1500热模拟试验机上进行, 试样尺寸为直径8 mm×8 mm. 将标准热处理后的试样加热至1200 ℃, 保温2 h, 然后以4种冷却速率(10, 3, 0.1和0.01 ℃/s)冷却至500 ℃, 最后水冷.

采用物理化学相分析方法确定5种Hf含量FGH97合金中γ'相、*MC*型碳化物以及M_3B_2型硼化物的含量和组成. 利用带能谱(EDS)的JEM-2100型透射电镜(TEM)确定粉末颗粒中碳化物的类型及组成, 采用二次碳萃取复型制备TEM试样. 利用MEF4A型金相显微镜(OM), SUPRA 55型热场发射扫描电镜(FEG-SEM)和JSM-6480LV型扫描电镜(SEM)观察合金的显微组织、γ'相的形貌及断口形貌. γ'相尺寸采用Image-pro Plus 6.0软件统计处理.

将试样加工成工作段直径为5 mm的标准试样, 测定5种Hf含量FGH97合金的650 ℃拉伸、650 ℃持久(光滑试样和缺口光滑试样, 缺口半径0.15 mm)和750 ℃蠕变性能. 采用紧凑拉伸(CT)试样(试样尺寸为25 mm×25 mm×10 mm), 利用高温蠕变-疲劳裂纹扩展速率试验机测定5种Hf含量FGH97合金的650 ℃疲劳裂纹扩展速率, 实验条件为应力比0.05, 无保载, 加载频率10~30次/min.

2 实验结果

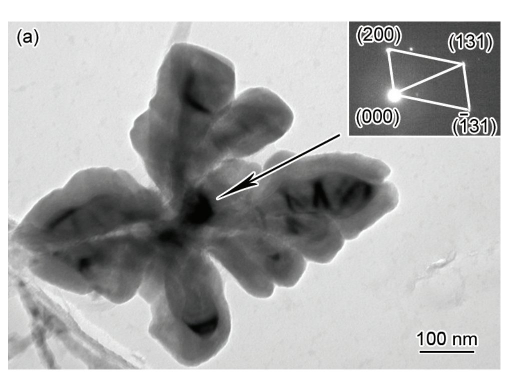
2.1 含Hf急冷凝固粉末颗粒中亚稳态*MC'*型碳化物

图1给出了含0.30%Hf的FGH97合金粉末颗粒内萃取碳化物的TEM像、选区电子衍射(SAED)谱和EDS分析结果. 由图1a中的SAED谱(插图)的标定结果可以判定碳化物为*MC*型. 从图1b所示的EDS结果可知, *MC*型碳化物中含有Nb, Ti, Mo, W, Cr等元素. 故粉末颗粒内的*MC*型碳化物被称为亚稳态*MC'*型碳化物[15,16].

在Hf含量分别为0.16%, 0.30%和0.58%的FGH97合金中, 在*MC'*型碳化物中均未发现Hf, 仅在含0.89%Hf合金粉末颗粒内的枝晶间*MC'*型碳化物中发现了Hf, 即在急冷凝固粉末颗粒中Hf进入*MC'*型碳化物的几率很低. 在快速凝固粉末颗粒中, γ'相析出几乎被完全抑制, 没有观察到γ'相. 由此可知, Hf以固溶态存在于粉末颗粒枝晶间.

2.2 PPB组织

粉末高温合金在HIP过程中常出现PPB组织. 图2给出了HIP态无Hf和含0.30%Hf的FGH97合金显微组织的OM像. 可见, 无Hf合金中存在较明



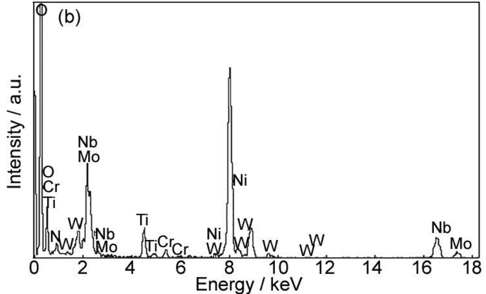


图 1 含0.30%Hf的FGH97合金粉末颗粒内 MC' 型碳化物的TEM像、[01̄3]晶带轴的SAED谱和EDS

Fig.1 TEM image (a) and indexed SAED of MC' (inset) and its EDS result (b) in FGH97 powder with 0.3% Hf

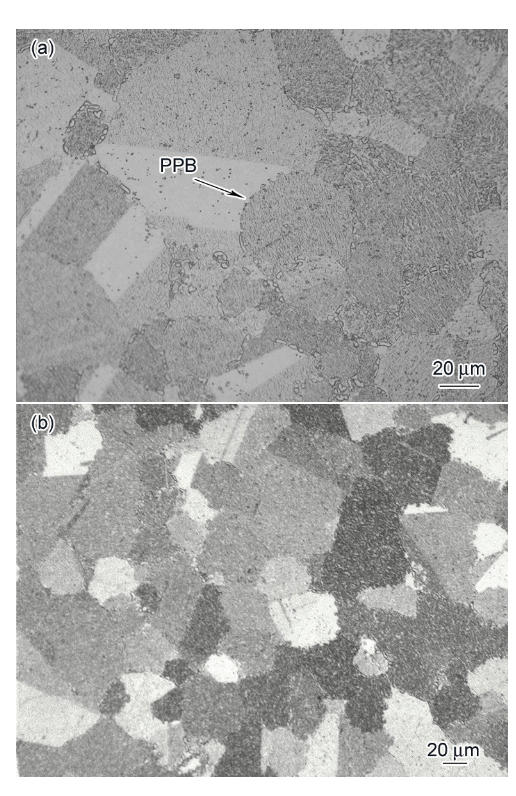


图 2 无Hf和含0.30%Hf的FGH97合金热等静压态显微组织的OM像

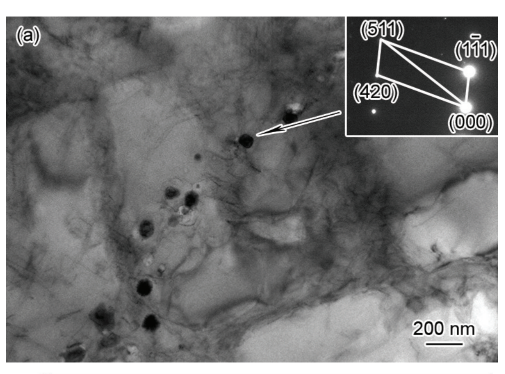
Fig.2 OM images of FGH97 alloys without (a) and with 0.30%Hf (b) after hot isostatic pressing (PPB—prior particle boundary)

显的PPB组织, 而含0.30%Hf合金中PPB组织已被消除, 其余添加不同含量Hf的3种合金中均未观察到PPB组织.

利用TEM和EDS对HIP态无Hf的FGH97合金PPB上的析出相进行了分析, 结果如图3所示. 从图3a中的SAED谱(插图)的标定结果可以判定析出物为 MC 型碳化物, 从图3b所示的EDS结果可知, MC 型碳化物为(Nb, Ti)C.

2.3 Hf在合金中相间分配行为

表1和2分别给出了标准热处理态不同Hf含量的FGH97合金中Hf在各相中的分配量(Hf在对应相中的质量占合金的质量分数, 下同)及其在 γ' 相与



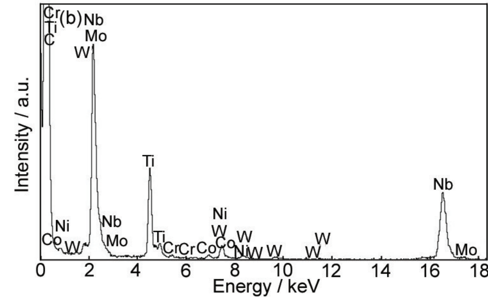


图 3 热等静压态无Hf的FGH97合金原始颗粒边界(PPB)组织中 MC 型碳化物的TEM像、[1̄23]晶带轴的SAED谱和EDS

Fig.3 TEM image (a) and indexed SAED of MC (inset) and its EDS result (b) in FGH97 alloy without Hf after hot isostatic pressing

表 1 标准热处理态FGH97合金中Hf在各相中的分配量

Table 1 Distribution of Hf in different phases of standard heat treated FGH97 alloy

(mass fraction / %)

Hf content	γ'	MC	γ	M_3B_2
0.16	84.4	7.5	6.9	1.2
0.30	85.0	8.0	5.0	2.0
0.58	87.1	8.3	3.3	1.3
0.89	85.4	10.1	3.0	1.5
Average	85.5	8.5	4.5	1.5

*MC*型碳化物中的分配比 R_1 (γ'相中的Hf量与*MC*型碳化物中的Hf量之比)和γ'相与γ相中的分配比 R_2 (γ'相中的Hf量与γ相中的Hf量之比). 可见, 随着合金中Hf含量的增加, Hf进入γ'相的相对量基本不变, 进入*MC*相的比例逐渐增大, 进入γ相的比例逐渐减小, 即 R_1 逐渐减小, R_2 逐渐增大, 平均有85.5%Hf进入γ'相, 有8.5%Hf进入*MC*相, 只有4.5%Hf进入γ相, 余下1.5%Hf进入M_3B_2相, R_1 和 R_2 的平均值分别为1∶0.1和1∶0.05, 表明γ'相是接纳Hf的主要析出相.

物理化学相分析结果表明: 随着Hf加入量的增加, γ'相的含量略有增加(由61.9%增至62.7%), 进入γ'相中的Hf逐渐增加, 而Al逐渐减少, Hf主要置换γ'相的Al; *MC*型碳化物的含量增加(由0.264%增至0.338%), *MC*型碳化物中的Hf含量增加, Nb和Ti含量减少, Hf置换了*MC*型碳化物中的Nb和Ti, 如含0.89%Hf的FGH97合金中均有17%的Ti和Nb被Hf所置换. 上述实验结果说明, 合金中添加微量元素Hf可强烈引发γ'相、*MC*型碳化物以及γ固溶体中合金元素再分配.

表2 标准热处理态FGH97合金中Hf在γ'相与*MC*型碳化物中及在γ'相与γ相中的分配比

Table 2 Partition ratios of Hf content in γ' to that in *MC* carbide and to that in γ of standard heat treated FGH97 alloy

Hf content / %	R_1	R_2
0.16	1∶0.089	1∶0.081
0.30	1∶0.094	1∶0.059
0.58	1∶0.095	1∶0.038
0.89	1∶0.118	1∶0.036
Average	1∶0.1	1∶0.05

Note: R_1—partition ratio of Hf content in γ' to it in *MC*; R_2—partition ratio of Hf content in γ' to it in γ

2.4 γ'相的形态失稳

图4给出了不同Hf含量的FGH97合金标准热处理后γ'相形貌的SEM像. 可见, Hf含量明显影响γ'相的尺寸和形貌. 无Hf和含0.16%Hf的合金中γ'相主要为立方状, 尺寸大致相同(图4a和b). 随合金中Hf含量的增加, γ'相尺寸增加, 含0.30%Hf的合金中γ'相开始分裂为八重小立方体状(即单个γ'颗粒由8个立方体组成[17]) (图4c), 而含0.58%Hf的合金中γ'相分裂大部分完成, 呈现八重小立方体状(图4d), 含0.89%Hf的合金中γ'相已完成分裂, 尺寸明显变小, γ'相呈典型择优形态的立方状(图4e). 特别指出的是, 在γ'相分裂之前立方状γ'相的<100>晶向棱边中间出现凹陷(图4c和d中箭头所示), 并且, 随着Hf含量的增加, γ'相的尺寸有增大的趋势.

当冷却速率为10 ℃/s时, 不同Hf含量的FGH97合金中γ'相均为立方状, 随Hf含量增加, γ'相尺寸明显长大. 当冷却速率为0.1 ℃/s时, 不同Hf含量的FGH97合金中γ'相也均为立方形, 随Hf含量的增加, γ'相尺寸无明显变化. 图5给出了固溶冷却速率为3 和0.01 ℃/s时不同Hf含量FGH97合金中γ'相形貌的SEM像. 可见, 冷却速率为3 ℃/s时,

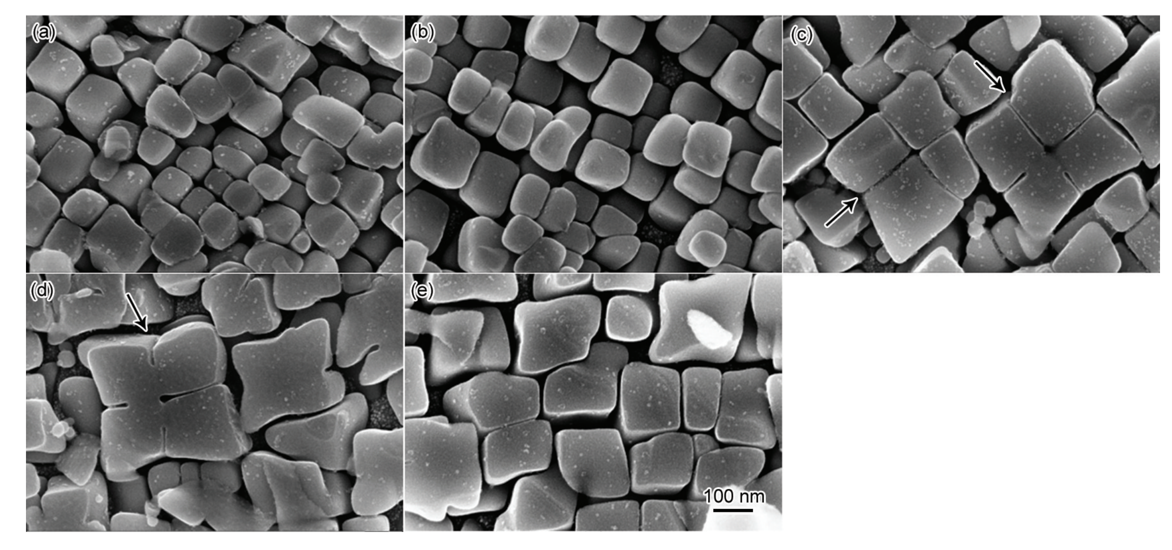


图4 标准热处理态不同Hf含量FGH97合金中γ'相形貌的SEM像

Fig.4 SEM images of γ' precipitates in standard heat treated FGH97 alloys with Hf contents of 0 (a), 0.16% (b), 0.30% (c), 0.58% (d) and 0.89% (e) (Arrows in Figs.4c and d indicate the caves in the center of edge along <100> of γ' phase before γ' split)

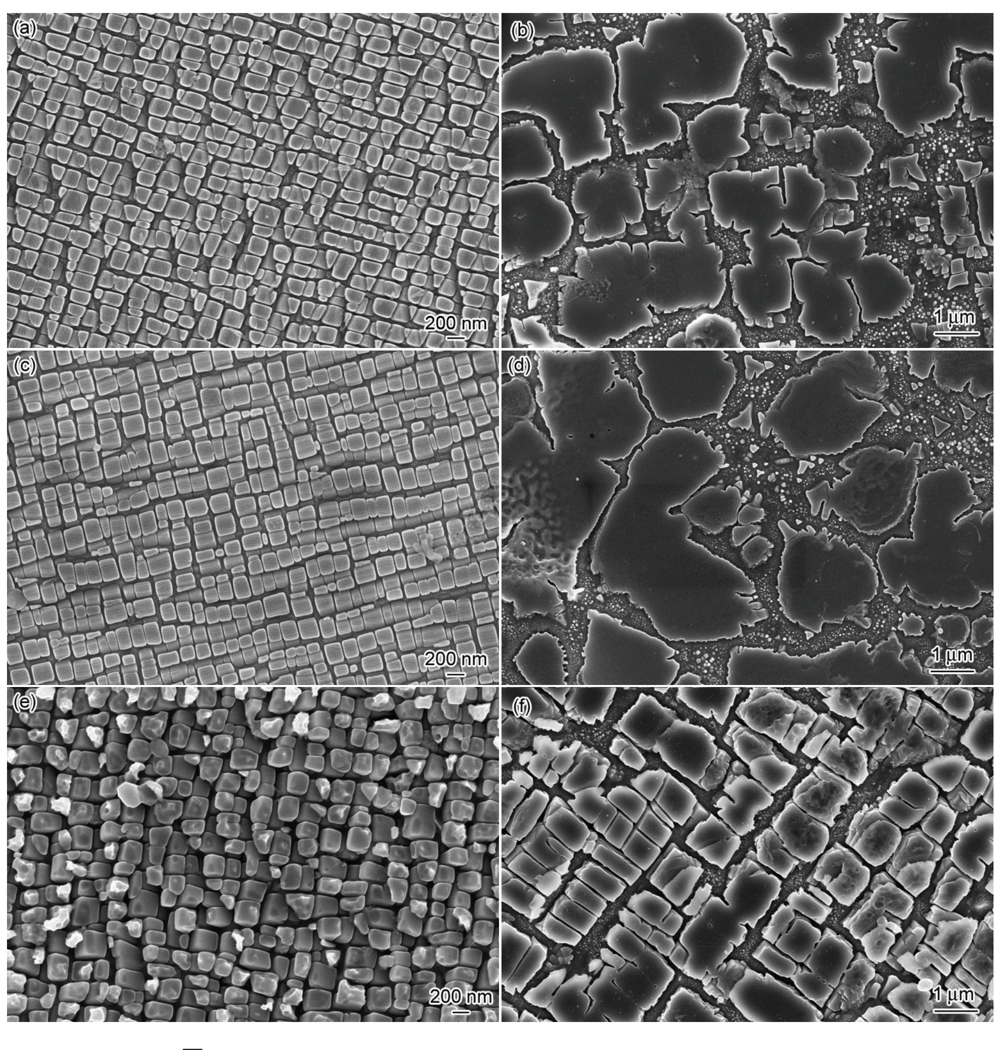


图5 不同Hf含量的FGH97合金在不同冷却速率下γ′相形貌的SEM像

Fig.5 SEM images of γ′ precipitates in the FGH97 alloys with different Hf contents and cooling rates

(a) 0%Hf, 3 ℃/s　(b) 0%Hf, 0.01 ℃/s　(c) 0.30%Hf, 3 ℃/s

(d) 0.30%Hf, 0.01 ℃/s　(e) 0.89%Hf, 3 ℃/s　(f) 0.89%Hf, 0.01 ℃/s

无Hf、含0.30%Hf和含0.89%Hf的合金中γ′相的形貌无明显改变, 均为立方状, 随Hf含量增加, γ′相尺寸略有长大(图5a, c和e). 当冷却速率为0.01 ℃/s时, γ′相形貌发生显著变化(图5b, d和f), 每个不规则γ′相颗粒边缘均出现缺口, 表明γ′相发生了分裂. 与无Hf的合金相比(图5b), 含0.30%Hf的合金中γ′相的分裂十分明显(图5d). 由于立方状γ′相在分裂过程中受三次γ′相(在时效过程中析出的细小球形γ′相)长大干扰, γ′相分裂源的位置不规则, 但仍可以明显地观察到分裂是从立方状γ′相{100}的4个边棱处开始. 含0.89%Hf的合金中大尺寸γ′相已完成分裂, 呈八重小立方体γ′相组态(图5f). 由此可见, 当冷却速率较低时, Hf含量的增加促进立方状γ′相颗粒发生分裂, 尽早地成为八重小立方体的择优形态.

图6给出了含0.30%Hf的FGH97合金经750 ℃时效后γ′相形貌的SEM像. 可见, 时效100 h后γ′相有的已达到临界分裂尺寸, 开始发生分裂; 时效500 h后大部分γ′相达到临界分裂尺寸, 发生分裂; 时效1000 h后γ′相完成分裂, 尺寸变小, 表明合金在时效过程中γ′相发生分裂后呈稳定形态.

含0.30%Hf的FGH97合金在不同温度下时效100 h后γ′相形貌的SEM像如图7所示. 可见, 750 ℃时效100 h后γ′相有的已达到临界分裂尺寸, 开始发生分裂; 800 ℃时效100 h后γ′相已完成分裂; 900 ℃时效100 h后γ′相处于分裂后的稳定择优形态. 在合金时效过程中, 由于γ′相形态的不稳定性, 造成γ′相的粗化速率不符合经典LSW (Lifshitz-Slyozov-Wagner)熟化理论[18,19].

2.5 Hf含量对FGH97合金高温力学性能的影响

图8示出了标准热处理态不同Hf含量的

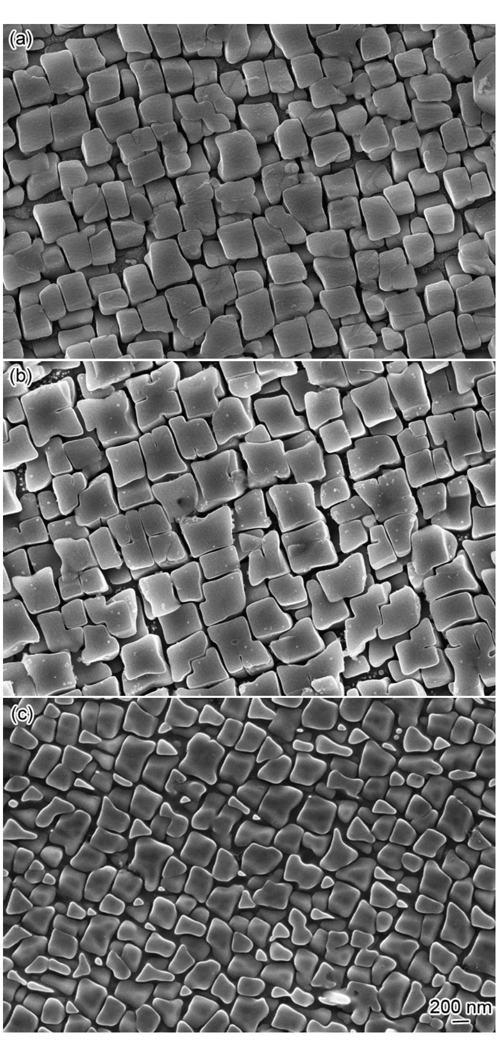


图6 含0.30%Hf的FGH97合金在750 ℃时效过程中γ′相形貌的SEM像

Fig.6 SEM images of γ′ precipitates in the FGH97 alloys with 0.30%Hf aging at 750 ℃ for 100 h (a), 500 h (b) and 1000 h (c)

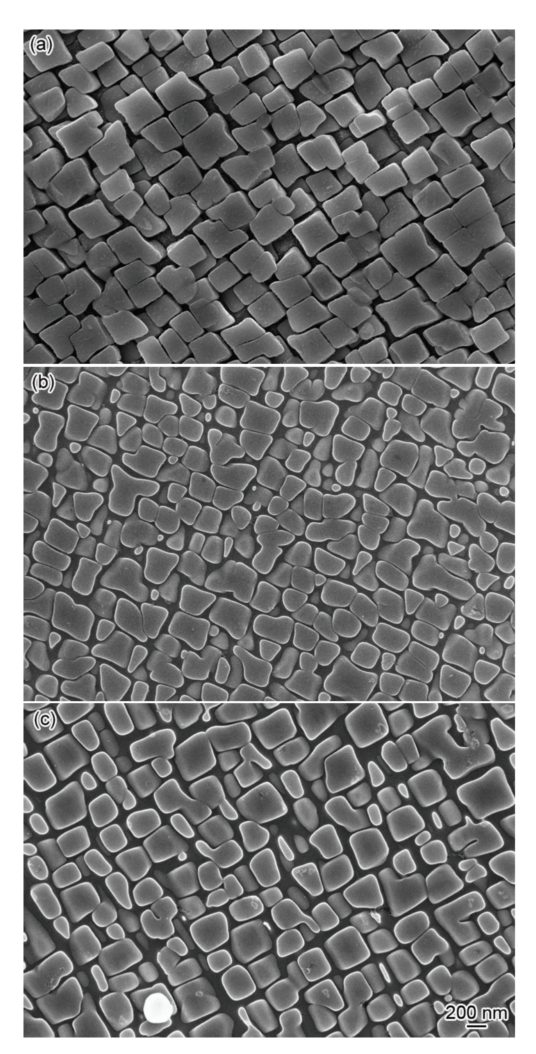


图7 含0.30%Hf的FGH97合金在不同温度下时效100 h后γ′相形貌的SEM像

Fig.7 SEM images of γ′ precipitates in FGH97 alloy with 0.30%Hf after aging at 750 ℃ (a), 800 ℃ (b) and 900 ℃ (c) for 100 h

FGH97合金在650 ℃的拉伸性能. 可见, Hf含量对高温拉伸强度无明显影响, 但对拉伸塑性影响较大. 含0.30%Hf的合金塑性明显提高, 与不含Hf的合金相比, 其伸长率和断面收缩率分别提高了31%和18%.

图9给出了标准热处理态不同Hf含量的FGH97合金在650 ℃, 1020 MPa条件下光滑试样和缺口试样的持久性能. 可以看出, 随着Hf含量的增加, 缺口试样的持久寿命呈增加趋势, 无Hf合金缺口试样的持久寿命低于光滑试样, 合金存在缺口敏感性; 当Hf含量高于0.16%时, 缺口试样的持久寿命高于光滑试样, 并且消除了合金缺口敏感性. 含0.30%Hf合金的缺口试样的持久寿命最长.

标准热处理态不同Hf含量的FGH97合金在750 ℃和460 MPa条件下不同时间的蠕变伸长率如

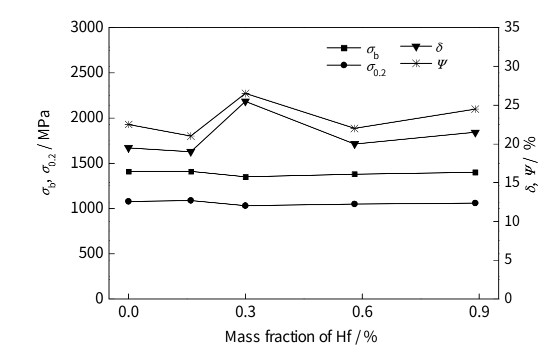


图8 标准热处理态不同Hf含量的FGH97合金在650 ℃时的拉伸性能

Fig.8 Tensile properties of standard heat treated FGH97 alloy with different Hf contents at 650 ℃ (σ_b—tensile strength; $\sigma_{0.2}$—yield strength; δ—elongation; ψ—reduction of cross sectional area)

图10所示. 可见, 随着Hf含量的增加, 无论是100 h还是500 h, 蠕变伸长率呈降低趋势, Hf含量高于0.30%的合金均具有良好的抗蠕变性能.

图11给出了标准热处理态不同Hf含量的FGH97合金在650 ℃无保载实验条件下疲劳裂纹扩展速率 da/dN 与应力强度因子范围 ΔK 的关系. 可见, 随着Hf含量的增加, 疲劳裂纹扩展速率呈现先降低后增加的变化趋势, 含0.30%Hf合金的疲劳裂纹扩展速率最低. 在 ΔK=30 MPa·m$^{1/2}$ 条件下, 含0.30%Hf的FGH97合金的疲劳裂纹扩展速率是不含Hf合金的1/5.

图12给出了标准热处理态含0.30%Hf的FGH97合金650 ℃疲劳裂纹扩展断口在起始区及扩展区的形貌. 可见, 起始裂纹扩展棱较长, 扩展区的疲劳条带二次裂纹相对较少, 而且扩展区裂纹扩展缓慢, 呈现穿晶和沿晶混合断裂.

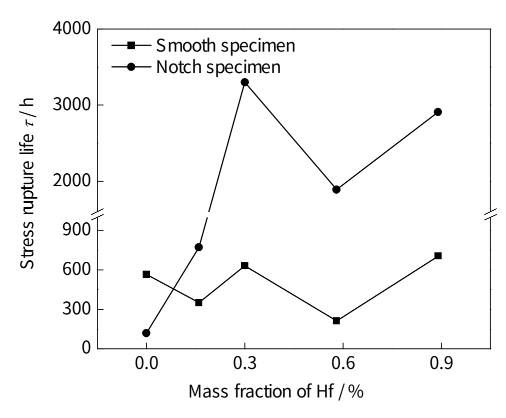


图 9 标准热处理态不同Hf含量的FGH97合金在650 ℃, 1020 MPa条件下光滑试样和缺口试样的持久寿命

Fig.9 Stress rupture properties of smooth and notched specimen of standard heat treated FGH97 alloy at 650 ℃ and 1020 MPa with different Hf contents (Notch radius R=0.15 mm)

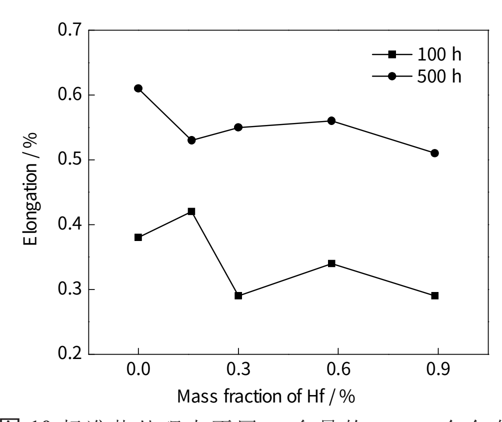


图 10 标准热处理态不同Hf含量的FGH97合金在750 ℃, 460 MPa条件下不同时间的蠕变伸长率

Fig.10 Elongation after creeping of standard heat treated FGH97 alloy at 750 ℃ and 460 MPa with different Hf contents and aging times

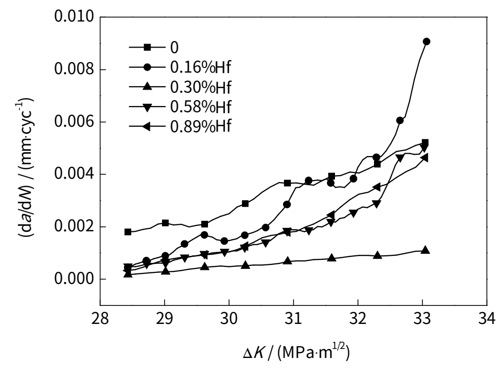


图 11 标准热处理态不同Hf含量的FGH97合金在650 ℃的疲劳裂纹扩展速率

Fig.11 Fatigue crack propagation rate (da/dN) of standard heat treated FGH97 alloy at 650 ℃ with different Hf contents (ΔK—stress intensity factor range)

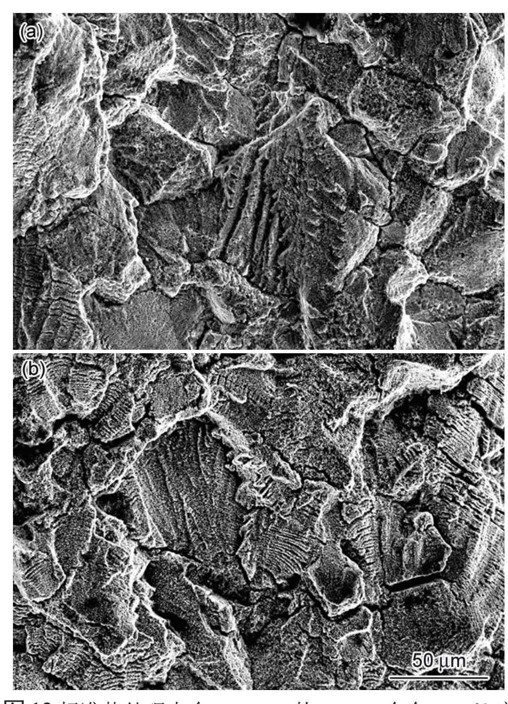


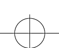
图 12 标准热处理态含0.30%Hf的FGH97合金650 ℃疲劳裂纹扩展速率试样断口起始区及扩展区形貌

Fig.12 Fracture morphologies of fatigue crack growth at initiation region (a) and propagation region (b) for standard heat treated FGH97 alloy at 650 ℃ with 0.30%Hf

3 分析与讨论

3.1 Hf可明显消除PPB组织

关于粉末高温合金中添加Hf是否可明显消除PPB组织, 迄今为止仍存在不同结论和看法[20,21]. 从已报道的实验结果看, 主要的问题是添加在合金中的Hf所处场所以及存在状态不清楚, 导致得出的结



论不同.

本工作利用二次碳萃取复型技术并结合EDS分析, 发现在急冷凝固粉末颗粒组织中存在一种亚稳*MC*′型碳化物, 其成分以富Nb和Ti为主, 还含有一定量的W和Mo等低扩散系数过渡族元素. 在热等静压过程中, 急冷凝固粉末颗粒内枝晶间亚稳*MC*′型碳化物可发生分解, 碳化物形成元素Ti和Nb通过扩散生成稳定碳化物(Nb, Ti)C, 弱碳化物形成元素W, Mo等通过扩散进入γ固溶体.

实验还发现, 粉末颗粒表层不存在Hf的偏析层. 粉末颗粒内枝晶间*MC*′型碳化物中Hf含量很低, 而在粉末颗粒内枝晶间γ固溶体中富Hf, 所以在*MC*′型碳化物发生分解释放的部分C与粉末颗粒内枝晶间过饱和的γ固溶体中的Hf结合, 优先生成HfC碳化物. 这种在粉末颗粒内原位发生选择性化学反应γ(Hf)+C→HfC, 生成稳定碳化物的效应被称为"内生反应效应"(internal reaction effect). 所以, 在热等静压过程中, Hf在粉末颗粒内枝晶间发生内生反应效应, 夺去*MC*′型碳化物分解释放的C, 原地与粉末颗粒内枝晶间γ固溶体中的Hf发生反应, 生成稳定的碳化物, 减少C向活性粉末颗粒的表面扩散, 有效地消除了PPB组织.

3.2 Hf促进γ'相形态失稳, 尽早进入低能择优稳定形态

Doi等[22]和Miyazaki等[23]指出, 合金中随着析出相的长大, 析出相的形态变化存在一个择优形态形成的演变过程. 本工作发现, 在不同Hf含量的FGH97合金中, Hf含量的增加促进了γ'相择优形态尽早形成. 如: 含0.16%Hf的FGH97合金经标准热处理后γ'相与基体保持共格关系, 弹性应变能小, γ'相仍为立方形排列(图4b). 当Hf含量增加到0.30%时, 大尺寸立方状γ'相长大到分裂临界尺寸, 开始发生分裂, 出现八重小立方状γ'相组态(图4c), 而含0.58%Hf和0.89%Hf的FGH97合金, γ'相分裂过程大部分完成或已经完成分裂, 形成择优形态的立方状γ'相组态(图4d和e).

立方状γ'相发生分裂是γ'相形态失稳的一种常见现象[24]. Qiu[25]利用会聚束电子衍射技术, Kaufman等[26]利用TEM技术均证明, 在大尺寸立方状γ'相{100}晶面的4个棱边中间处, 弹性应变场以及它与富集的溶质原子之间的相互作用最强烈, 可成为立方状γ'相分裂起始点, 而立方状γ'相在择优取向<110>晶向的化学驱动力较大, 该取向的长大速度相对<100>晶向更快, 因此在立方状γ'相<100>晶向棱边中间出现凹陷(图4中箭头所示), 造成立方状γ'相{100}晶面曲率半径为负值.

随着Hf含量的增加, γ'相的点阵常数增大, 造成点阵畸变应力场增强, 改变立方状γ'相长大过程中表面能和弹性应变能之间的竞争和协调, 而出现γ'相凹陷周围弹性应力集中, 加速捕陷溶质原子, 使γ'相凹陷曲率半径增大并向凹陷深度方向加快发展, 导致γ'相分裂形成2, 4或8个立方状排列组态. 这正是合金中添加微量元素Hf促进立方状γ'相发生分裂, 使γ'相更快进入低能择优稳定形态的主要原因.

3.3 Hf明显改善合金高温缺口敏感性

由图12可以看出, 疲劳断口上主源区裂纹扩展区的宽化以及二次裂纹的扩展缓慢, 表明添加微量元素Hf的合金具有较高的塑性, 特别是含0.30%Hf的合金, 其高温力学性能均得到明显改善.

Miner[6]指出, 在多元多相合金中, 显微组织对性能的影响应考虑多种组元的相互作用. 本工作实验结果表明, 由于Hf是强碳化物形成元素, FGH97合金中加入的微量元素Hf不仅进入*MC*型碳化物中, 也进入γ'相中, 改变γ'相、*MC*相以及γ相中的合金元素组成, 造成Nb, Ti, Cr, Mo, W等元素在γ'相、*MC*相以及γ相中的再分配.

0.30%的Hf可有效地置换(Nb, Ti)C相中的Nb和Ti, 形成(Nb, Ti, Hf)C相. 强碳化物形成元素Nb和Ti进入γ固溶体后, 优先形成NbC和TiC, γ固溶体内C浓度降低, 使γ固溶体的高温强度有所弱化, 有利于消除高温持久缺口敏感性, 实现合金的强度和塑性良好地匹配. 若合金中Hf的添加量减少, 则置换*MC*相中Nb和Ti的Hf量降低, 弱化γ固溶体强度效果不明显; 而添加过量的Hf会直接形成大量的HfC, HfO_2以及进入*MC*′型碳化物, 不利于Hf有效地置换*MC*相中Nb, Ti等元素, 同时过量的Hf会明显降低固相线温度[27,28], 升高γ'相完全溶解温度, 不利于合金固溶热处理工艺的技术控制. 所以合金中加入微量元素Hf也应当有最佳的含量.

4 结论

(1) 在热等静压态FGH97合金粉末颗粒内, 固溶于枝晶间的Hf发生原位内生反应, 生成稳定的*MC*型碳化物HfC和(Nb, Ti, Hf)C, 消耗γ固溶体中C, 减少原始粉末颗粒边界上碳化物的形成, 对消除原始粉末颗粒边界组织有明显效果.

(2) 在加入微量元素Hf的FGH97合金中, Hf进入γ'相, 改变γ'相在长大过程中弹性应变能分布状态, 促进立方状γ'相分裂成为八重小立方体, 使γ'相更快地进入低能稳定的立方状择优组态.

(3) FGH97合金中加入适量的Hf, 可有效地改变合金元素在析出相和γ固溶体间的再分配, 有利于改善合金的高温持久塑性.

参考文献

[1] Cochardt A W, Township W, County A. *US Pat, 3005705*, 1961

[2] Academic Committee of the Superalloys CSM. *China Superalloys Handbook*. Beijing: China Zhijian Publishing House, 2012: 1
(中国金属学会高温材料分会. 中国高温合金手册(上), 北京: 中国质检出版社, 2012: 1)

[3] Davis J R. *ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt and Their Alloys*. Materials Park: ASM International, 2000: 203

[4] Evans D J, Eng R D. In: Hausner H H, Antes H W, Smith G D eds., *Modern Developments in Powder Metallurgy*. Vol.14, Princeton: MPIF and APMI, 1981: 51

[5] Chang M, Koul A K, Cooper C. In: Kissinger R D, Deye D J, Anton D L, Cetel A D, Nathal M V, Pollock T M, Woodford D A eds., *Proc 8th Int Symp on Superalloy*, Pennsylvania: TMS, 1996: 677

[6] Miner R V. *Metall Trans*, 1977; 8A: 259

[7] Larson J M, Volin T E, Larson F G. In: Braun J D, Arrowsmith H W, Mccall J L eds., *Microstructural Science*. Vol.5, New York: American Elsevier Pub., 1977: 209

[8] Warren R, Ingesten N G, Winberg L, Rönnhult T. *Powder Metall*, 1984; 27: 141

[9] Radavich J, Furrer D, Carneiro T, Lemsky J. In: Reed R C, Green K A, Caron P, Gabb T P, Fahrmann M G, Huron E S, Woodard S A eds., *Proc 11th Int Symp on Superalloy*, Pennsylvania: TMS, 2008: 63

[10] Schirra J J, Reynolds P L, Huron E S, Bain K R, David P, Mourer D P. In: Green K A, Pollock T M, Harada H, Howson T E, Reed R C, Schirra J J, Walston S eds., *Proc 10th Int Symp on Superalloy*, Warrendale: TMS, 2004: 341

[11] Wlodek S T, Kelly M, Alden D. In: Antolovich S D, Stusrud R W, Mackay R A, Anton D L, Khan T, Sissinger R D, Klarstrom D L eds., *Proc 7th Int Symp on Superalloy*, Pennsylvania: TMS, 1992: 467

[12] Locq D, Caron P. *J Aerospace Lab*, 2011; 3: 1

[13] Hardy M C, Zirbel B, Shen G, Shankar R. In: Green K A, Pollock T M, Harada H, Howson T E, Reed R C, Schirra J J, Walston S eds., *Proc 10th Int Symp on Superalloy*, Warrendale: TMS, 2004: 83

[14] Starink M J, Reed P A. *Mater Sci Eng*, 2008; A491: 279

[15] Domingue J A, Boeseh W J, Radavich J F. In: Tien J K, Wlodek S T, Morrow H III eds., *Proc 4th Int Symp on Superalloy*, Ohio: ASM, 1980: 335

[16] Hu B F, Chen H M, Song D, Li H Y. *Acta Metall Sin*, 2005; 41: 1042
(胡本芙, 陈焕铭, 宋 铎, 李慧英. 金属学报, 2005; 41: 1042)

[17] Xia P C, Yu J J, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q. *J Shandong Univ Sci Technol (Nat Sci)*, 2009; 28: 51
(夏鹏成, 于金江, 孙晓峰, 管恒荣, 胡壮麒. 山东科技大学学报(自然科学版), 2009; 28: 51)

[18] Lifshitz I M, Slyzov V V. *J Phys Chem Solids*, 1961; 19: 35

[19] Wagner C. *Z Elektrochem*, 1961; 65: 581

[20] Menzies R G, Bricknell R H, Craven A J. *Philos Mag*, 1980; 41A: 493

[21] Qiu C L, Attallah M M, Wu X H, Andrews P. *Mater Sci Eng*, 2013; A564: 176

[22] Doi M, Miyazaki T, Wakatsuki T. *Mater Sci Eng*, 1985; 74: 139

[23] Miyazaki T, Imamura H, Mori H, Kozakai T. *J Mater Sci*, 1981; 16: 1197

[24] Qiu Y Y. *J Alloys Compd*, 1998; 270: 145

[25] Qiu Y Y. *Acta Mater*, 1996; 44: 4969

[26] Kaufman M J, Voorhees P W, Johnson W C, Biancaniello F S. *Metall Trans*, 1989; 20A: 2171

[27] Kotval P S, Venables J D, Calder R W. *Metall Trans*, 1972; 3: 453

[28] Zhen B L, Zhang S J. *Central Iron Steel Res Inst Technol Bull*, 1981; 1(1): 65
(甄宝林, 张绍津. 钢铁研究总院学报, 1981; 1(1): 65)

(责任编辑:肖素红)

